

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: TAKU TAKEISHI ET AL

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: COMPOSITE SUBSTRATE AND EL DEVICE USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT JP/01/00813, filed February 6, 2001, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120. *C.7*
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). *12*
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below. *4/10*

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-029465	FEBRUARY 7, 2000
JAPAN	2000-059521	MARCH 3, 2000
JAPAN	2000-059522	MARCH 3, 2000
WIPO	PCT/JP01/00813	FEBRUARY 6, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☒ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number PCT/JP01/00813.
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

William E. Beaumont
Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

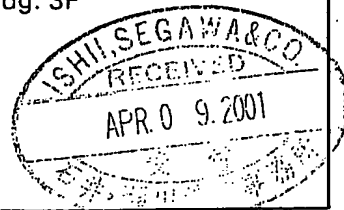
NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISHII, Yoichi
Tenjin Iyasaka Kosan Bldg. 3F
23-1, Yushima 3-chome
Bunkyo-ku
Tokyo 113-0034
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 30 March 2001 (30.03.01)	
Applicant's or agent's file reference F0685PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/00813	International filing date (day/month/year) 06 February 2001 (06.02.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)
Applicant TDK CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
07 Febr 2000 (07.02.00)	2000/29465	JP	26 Marc 2001 (26.03.01)
03 Marc 2000 (03.03.00)	2000/59521	JP	26 Marc 2001 (26.03.01)
03 Marc 2000 (03.03.00)	2000/59522	JP	26 Marc 2001 (26.03.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

F068545

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC821 U.S. PTO
09/971707
10/09/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月 7日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-029465

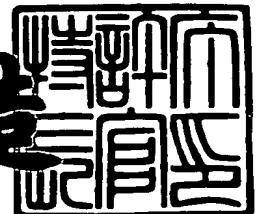
出 願 人
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2001年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3007796

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P031

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 武石 卓

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 長野 克人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 高山 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 矢野 義彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003067

 【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

 【代表者】 澤部 肇

【代理人】

 【識別番号】 100082865

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井 陽一

 【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合基板およびこれを用いた E L 素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気絶縁性を有する基板上に電極と誘電体層が順次形成されている複合基板であって、

前記基板の熱膨張率が $10 \sim 20 \text{ ppm / K}$ である複合基板。

【請求項 2】 前記基板は、マグネシア (MgO)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) またはフォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) のいずれかを主成分とする請求項 1 の複合基板。

【請求項 3】 前記基板はチタン酸バリウム (BaTiO_3) を主成分とするセラミック焼結体である請求項 1 または 2 の複合基板。

【請求項 4】 前記誘電体層は、酸化マンガン (MnO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化カルシウム (CaO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) および酸化コバルト (Co_2O_3) から選択される 1 種または 2 種以上の酸化物を含有する請求項 3 の複合基板。

【請求項 5】 前記誘電体層は、希土類元素 (Sc , Y , La , Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb および Lu) から選択される元素の酸化物を 1 種または 2 種以上含有する請求項 3 または 4 の複合基板。

【請求項 6】 前記誘電体層は、酸化シリコン (SiO_2) からなるガラス成分を含有する請求項 3 ～ 5 のいずれかの複合基板。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかの複合基板上に、少なくとも発光層と第 2 の電極を有する E L 素子。

【請求項 8】 さらに発光層と第 2 の電極との間に第 2 の絶縁体層を有する E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は誘電体と電極を設けた複合基板、およびその複合基板を用いたエレクトロルミネセンス素子（E L 素子）に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電界の印加によって物質が発光する現象をエレクトロルミネセンス（E L）といい、この現象を用いた素子は液晶ディスプレイ（L C D）や時計のバックライトとして実用化されている。

【 0 0 0 3 】

E L 素子には粉末蛍光体を有機物やホウロウに分散させ、上下に電極を設けた構造をもつ分散型素子と、電気絶縁性の基板上に2つの電極と2つの薄膜絶縁体の間に挟む形で形成した薄膜蛍光体を用いた薄膜型の素子がある。また、それぞれについて、駆動方式により直流電圧駆動型、交流電圧駆動型がある。分散型E L 素子は古くから知られており、製造が容易であるという利点があるが、輝度が低く寿命も短いのでその利用は限られていた。一方、薄膜型E L 素子は高輝度、長寿命という特性をもち、E L 素子の実用範囲を大きく広げた。

【 0 0 0 4 】

従来、薄膜型E L 素子においては基板として液晶ディスプレイやP D Pなどに用いられている青板ガラスを用い、かつ基板に接する電極をI T Oなどの透明電極とし、蛍光体で生じた発光を基板側から取り出す方式が主流であった。また蛍光体材料としては黄橙色発光を示すM n を添加したZ n S が、成膜のしやすさ、発光特性の観点から主に用いられてきた。カラーディスプレイを作製するには、赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体材料の採用が不可欠である。これらの材料としては青色発光のC e を添加したS r S やT m を添加したZ n S、赤色発光のS m を添加したZ n S やE u を添加したC a S、緑色発光のT b を添加したZ n S やC e を添加したC a S などが候補に上げられており、研究が続けられている。しかし現在までのところ、発光輝度、発光効率、色純度の点に問題があり、実用化にはいたっていない。

【 0 0 0 5 】

これらの問題を解決する手段として、高温で成膜する方法や成膜後に高温で熱

処理を行うことが有望であることが知られている。このような方法を用いた場合、基板として青板ガラスを用いることは耐熱性の観点から不可能である。耐熱性のある石英基板を用いることも検討されているが、石英基板は非常に高価であり、ディスプレイなどの大面積を必要とする用途には適さない。

【 0 0 0 6 】

近年、特開平 7 - 5 0 1 9 7 号公報や、特公平 7 - 4 4 0 7 2 号公報に記載されているように、基板として電気絶縁性のセラミック基板を用い、蛍光体下部の薄膜絶縁体のかわりに厚膜誘電体を用いた素子の開発が報告された。

【 0 0 0 7 】

この素子の基本的な構造を図 2 に示す。図 2 に示される EL 素子は、セラミックなどの基板 1 1 上に、下部電極 1 2、厚膜誘電体層 1 3、発光層 1 4、薄膜絶縁層 1 5、上部電極 1 6 が順次形成された構造となっている。このように、従来の構造とは異なり、蛍光体の発光を基板とは反対側の上部から取り出すため、透明電極は上部に設けられている。

【 0 0 0 8 】

この素子では厚膜誘電体は数 $10\ \mu\text{m}$ と薄膜絶縁体の数 $100 \sim$ 数 1000 倍の厚さをもっている。そのためピンホールなどに起因する絶縁破壊が少なく、高い信頼性と高い製造時の歩留まりを得ることができるという利点を有している。

【 0 0 0 9 】

厚い誘電体を用いることによる蛍光体層への電圧降下は高誘電率材料を誘電体層として用いることにより克服している。またセラミック基板と厚膜誘電体を用いることにより、熱処理温度を高めることができる。その結果、従来は結晶欠陥の存在により不可能であった高い発光特性を示す発光材料の成膜が可能となった。

【 0 0 1 0 】

厚膜誘電体に用いられる誘電材料の条件として、高誘電率で絶縁抵抗、耐電圧が高いことが好ましい。しかし、基板材料として一般的に広く用いられている結晶化ガラスや Al_2O_3 を用い、誘電材料として高い誘電特性から広くキャパシター材料に用いられている BaTiO_3 を用いると、焼成時に BaTiO_3 誘電

体層にクラックが入ってしまうという問題が生じていた。このクラックにより誘電体層の耐電圧が低くなるので、この複合基板を用いて E L 素子を作製すると容易に素子が破壊してしまった。この原因は基板材料と誘電体の熱膨張率が違うとともに、誘電体を高温で焼成しなければならないので、熱膨張の差が大きく影響しているためであると考えられている。この問題と基板材料の誘電体材料の反応を最小限に抑える必要性から、特開平 7 - 5 0 1 9 7 号公報や、特公平 7 - 4 4 0 7 2 号公報等では誘電体材料として焼成温度の比較的低い鉛系の誘電材料が主に検討されてきた。

【 0 0 1 1 】

しかし、人体に有害な鉛を原料に用いることは製造上および廃品回収コストを増大させるので好ましくない。また鉛系の誘電体材料は一般に焼成温度が $B a T i O_3$ より低いゆえに、E L 素子としたときの蛍光体層の熱処理温度を高めることができず、十分な発光特性を得ることができなかった。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、誘電体層の特性劣化をもたらす基板との反応を抑制し、高い温度で焼結することができ、しかも誘電体層のクラック等の発生が極めて少ない複合基板およびこれを用いた E L 素子を提供することである。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

(1) 電気絶縁性を有する基板上に電極と誘電体層が順次形成されている複合基板であって、

前記基板の熱膨張率が $10 \sim 20 \text{ ppm} / \text{K}$ である複合基板。

(2) 前記基板は、マグネシア (MgO)、ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$) またはフォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$) のいずれかを主成分とする上記 (1) の複合基板。

(3) 前記基板はチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) を主成分とするセラミック焼結体である上記 (1) または (2) の複合基板。

(4) 前記誘電体層は、酸化マンガン (MnO)、酸化マグネシウム (Mg

Ｏ），酸化タングステン（ WO_3 ），酸化カルシウム（ CaO ），酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ），酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）および酸化コバルト（ Co_2O_3 ）から選択される１種または２種以上の酸化物を含有する上記（３）の複合基板。

（５） 前記誘電体層は、希土類元素（ Sc ， Y ， La ， Ce ， Pr ， Nd ， Pm ， Sm ， Eu ， Gd ， Tb ， Dy ， Ho ， Er ， Tm ， Yb および Lu ）から選択される元素の酸化物を１種または２種以上含有する上記（３）または（４）の複合基板。

（６） 前記誘電体層は、酸化シリコン（ SiO_2 ）からなるガラス成分を含有する上記（３）～（５）のいずれかの複合基板。

（７） 上記（１）～（６）のいずれかの複合基板上に、少なくとも発光層と第２の電極を有するＥＬ素子。

（８） さらに発光層と第２の電極との間に第２の絶縁体層を有するＥＬ素子。

【 0 0 1 4 】

【作用】

本発明においては、上記基板材料と上記組成の誘電体を用いることにより、誘電体層の特性劣化をもたらす基板との反応なしに高い温度で焼結ができ、かつクラックの発生のない厚膜誘電体を設けた複合基板を作製することができる。

【 0 0 1 5 】

さらに、このように焼成温度の高い複合基板を用いてＥＬ素子を作製すると、蛍光体層の熱処理温度を上げることができるため、蛍光体層中の結晶欠陥を減らし、高い発光特性を得ることができる。この作用は、特に青色発光を生じる Ce を添加した SrS 蛍光体層を成膜する上で特に有効である。また誘電体層のクラックがないので耐電圧が高く、同様に高い発光特性をもたらす高電圧駆動が可能になる。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の複合基板は、電気絶縁性を有する基板上に電極と誘電体層が順次形成されている複合基板であって、前記基板の熱膨張率は、 $10 \sim 20 \text{ ppm} / \text{K}^{-1}$

であり、好ましくはマグネシア (MgO)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) またはフォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) のいずれかを主成分とするものである。

【0017】

また、好ましくは前記誘電体層はチタン酸バリウム (BaTiO_3) を主成分とするセラミック焼結体である。そして、この誘電体層は、希土類酸化物、 MnO 、 MgO 、 WO_3 、 SiO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 および Co_2O_3 から選択される1種または2種以上を含有していてもよい。

【0018】

図1に、本発明の複合基板を用いたエレクトロルミネセンス素子 (EL素子) の断面図を示す。複合基板は、上記組成の基板1上に、所定のパターンにパターニング形成された厚膜電極 (第1の電極) 2、その上に厚膜法により形成された高誘電率セラミック焼結体からなる誘電体層 (第1の誘電体層) 3を有する積層セラミック構造体となっている。

【0019】

複合基板を使用したEL素子は、例えば図1に示すように複合基板の誘電体層上に真空蒸着、スパッタ法、CVD法等で形成された薄膜発光層 (蛍光層) 4、薄膜絶縁層 (第2の絶縁層) 5、透明電極 (第2の電極) 6からなる基本構造を有している。また、薄膜絶縁層を省略した片絶縁構造としてもよい。

【0020】

本発明の複合基板およびそれを用いたEL素子は、誘電体層の BaTiO_3 と高温まで反応せず、熱膨張率のはぼ等しいマグネシア (MgO)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) あるいはフォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) を基板材料として用いていることを特徴としている。高温まで誘電体層が基板と反応しないので、本発明の複合基板を用いてEL素子を作製すると、発光層 (蛍光体層) の熱処理温度を高めることができ、高い発光特性を得ることができる。また、基板と誘電体層の熱膨張率がほぼ等しいので、誘電体層にクラックが生じず、誘電体層の耐電圧が高くなる。そのためEL素子としたときに高い発光特性を得ることができる高電圧駆動が可能となる。

【0021】

基板材料は、マグネシア (MgO)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) あるいはフオルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) のいずれかを主成分とするものを用いる。これらの材料はいずれのものを用いてもよいが、誘電体材料と熱膨張率の略等しい材料を用いることが好ましい。これらのなかでも、特にマグネシアが好ましい。

【0022】

このような材料により形成された基板の熱膨張係数は、 $10 \sim 20 \text{ ppm/K}^{-1}$ であり、特に $12 \sim 18 \text{ ppm/K}^{-1}$ 程度が好ましい。

【0023】

第1の電極である下部電極層は、少なくとも絶縁処理された基板側に形成されるか、絶縁層内に形成される。絶縁層形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、銀、金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0024】

また、Pd, Pt, Au, Ag やそれらの合金を用いた場合には大気中で焼成することができる。耐還元性をもたせたるよう調整された BaTiO_3 を用いた場合には還元雰囲気中で焼成が行えるので、Ni などの卑金属を内部電極として用いることができる。

【0025】

また、第2の電極となる上部電極層は、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が良い。この場合、 ZnO 、ITO などの透明電極を用いることが特に好ましい。ITO は、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、O 量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、 $1 \sim 20 \text{ wt\%}$ 、さらには $5 \sim 12 \text{ wt\%}$ が好ましい。また、IZO での In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、 $12 \sim 32 \text{ wt\%}$ 程度である。

【0026】

また、電極層は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多

結晶シリコン（ $p-Si$ ）であっても、アモルファス（ $a-Si$ ）であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0027】

電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

【0028】

これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0029】

電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50\sim10000\text{nm}$ 、特に $100\sim5000\text{nm}$ 、さらには $100\sim3000\text{nm}$ 程度である。

【0030】

誘電体厚膜材料（第1の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。比較的誘電率、耐電圧、絶縁抵抗の大きな材料が好ましい。

【0031】

例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を主成分として用いることができ、特に基板との関係でチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）が好ましい。

【0032】

誘電体層は、さらに酸化マンガン（ MnO ）、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化ジルコニウム（

ZrO_2), 酸化ニオブ (Nb_2O_5) および酸化コバルト (Co_2O_3) から選択される1種または2種以上の酸化物か、希土類元素 (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb および Lu) から選択される元素の酸化物を1種または2種以上を副成分として含有していてもよい。これらの副成分は、主成分、特に $BaTiO_3$ に対し好ましくは50 mol%以下、より好ましくは0.004~40 mol%、特に0.01~30 mol%含有することが好ましい。

【0033】

また、誘電体層は酸化シリコン (SiO_2) からなるガラス成分を、好ましくは2wt%以下、特に0.05~0.5wt%以下含有していてもよい。ガラス成分を含有することにより、焼結性の向上が図れる。

【0034】

また、以下の材料および以下の材料の2種類以上の混合物などを用いることもできる。

【0035】

(A) ペロブスカイト型材料: $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛、PZT (ジルコンチタン酸鉛)、PLZT (ジルコンチタン酸ランタン鉛) 等のPb系ペロブスカイト化合物、 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $CdZrO_3$ 、 $CdHfO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、さらには金属元素を3種以上含有する複合ペロブスカイト化合物、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0036】

(B) タングステンブロンズ型材料: ニオブ酸鉛、SBN (ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、PBN (ニオブ酸鉛バリウム)、 $PbNb_2O_6$ 、 $PbTa_2O_6$ 、 $PbNb_4O_{11}$ 、 $Ba_2KNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2AgNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2RbNb_5O_{15}$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $Sr_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2KNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2RbNb_5O_{15}$ 、 $Ba_3Nb_{10}O_{19}$

28、 $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ (R: Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho)、 $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{TlNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 等のタンゲステンブロンズ型酸化物など。

【0037】

(C) YMnO_3 系材料：希土類元素 (Sc および Y を含む) と Mn と O とを含み、六方晶系 YMnO_3 構造をもつ酸化物など。例えば、 YMnO_3 、 HoMnO_3 等。

【0038】

これらの多くは、強誘電体である。以下、これらの材料について説明する。

【0039】

(A) ペロブスカイト型材料のうち、 BaTiO_3 や Sr 系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 ABO_3 で表される。ここで、A および B は各々陽イオンを表す。A は Ca、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、La および Cd から選ばれた 1 種以上であることが好ましく、B は Ti、Zr、Ta および Nb から選ばれた 1 種以上であることが好ましい。

【0040】

こうしたペロブスカイト型化合物における比率 A/B は、好ましくは 0.8 ~ 1.3 であり、より好ましくは 0.9 ~ 1.2 である。

【0041】

A/B をこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、 A/B が 0.8 未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、また A/B が 1.3 をこえると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。

【0042】

このような A/B は、成膜条件を制御することによって実現する。また、 ABO_3 における O の比率は、3 に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものが

あるので、 ABO_x において、 x の値は、通常、2.7~3.3 程度である。なお、 A/B は、蛍光 X 線分析法から求めることができる。

【0043】

本発明で用いる ABO_3 型のペロブスカイト化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_x B O_3$ 、 $A(B'_{0.67}B''_{0.33})O_3$ 、 $A(B'_{0.33}B''_{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+3}B_{0.5}^{+5})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{6+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{7+})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+})O_{2.75}$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+})O_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0044】

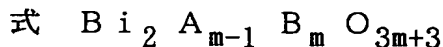
具体的には、PZT、PLZT 等の Pb 系ペロブスカイト化合物、 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $CdHfO_3$ 、 $CdZrO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、Bi 系ペロブスカイト化合物などおよびこれらの固溶体等である。

【0045】

なお、上記 PZT は、 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 系の固溶体である。また、上記 PLZT は、PZT に La がドーピングされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、 $(Pb_{0.89 \sim 0.91}La_{0.11 \sim 0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ で示される。

【0046】

また、層状ペロブスカイト化合物のうち Bi 系層状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、 m は 1~5 の整数、 A は、Bi、Ca、Sr、Ba、Pb、Na、K および希土類元素 (Sc および Y を含む) のいずれかであり、 B は、Ti、Ta および Nb のいずれかである。具体的には、 $Bi_4 Ti_3 O_{12}$ 、 $SrBi_2 Ta_2 O_9$ 、 $SrBi_2 Nb_2 O_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0047】

本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、誘電率が高いものが好ましく、 NaNbO_3 、 KNbO_3 、 KTaO_3 、 CdHfO_3 、 CdZrO_3 、 BiFeO_3 、Bi系ペロブスカイト化合物などであり、より好ましいものは CdHfO_3 である。

【0048】

(B) タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borens tein Vol. 16記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。タングステンブロンズ型材料は、一般に化学式 $\text{A}_y\text{B}_5\text{O}_{15}$ で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。AはMg、Ca、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、Rb、Tl、Bi、希土類およびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、Ta、Nb、Mo、W、FeおよびNiから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0049】

こうしたタングステンブロンズ型化合物における比率O/Bは、15/5に限定されるものではない。タングステンブロンズ材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したタングステンブロンズ構造を組むものがあるので、比率O/Bにおいては、通常、2.6～3.4程度である。

【0050】

具体的には、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 PbNb_2O_6 、 PbTa_2O_6 、 $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ 、 PbNb_2O_6 、SBN (ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ 、 SrNb_2O_6 、 BaNb_2O_6 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ 、 $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ (R: Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho)、 $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{TlNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 等のタングステンブロンズ型酸化物などおよびこれらの固溶体等が好ましく、特に、SBN [(Ba, Sr) Nb_2O_6] や $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 Ba_2Ag

Nb_5O_{15} 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ が好ましい。

【0051】

(C) YMnO_3 系材料は、化学式 RMnO_3 で表せる。Rは希土類元素（ScおよびYを含む）から選ばれた1種以上であることが好ましい。 YMnO_3 系材料における比率R/Mnは、好ましくは0.8～1.2であり、より好ましくは0.9～1.1である。このような範囲にすることにより、絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、強誘電特性を改善することができる。これに対し、比率R/Mnが0.8未満、1.2をこえる範囲では、結晶性が低下する傾向がある。また特に、比率R/Mnが1.2をこえる範囲では、強誘電性が得られず、常誘電的特性になる傾向があり、分極を利用した素子への応用が不可能になってくることがある。このようなR/Mnは、成膜条件を制御することによって実現する。なお、R/Mnは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0052】

本発明に用いることが好ましい YMnO_3 系材料は、結晶構造が六方晶系のものである。 YMnO_3 系材料は、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものとが存在する。相転移の効果を得るためには、六方晶系の結晶材料が好ましい。具体的には、組成が実質的に YMnO_3 、 HoMnO_3 、 ErMnO_3 、 YbMnO_3 、 TmMnO_3 、 LuMnO_3 であるものか、これらの固溶体などである。

【0053】

誘電体層厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 10000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0054】

誘電体層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0055】

印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0056】

得られた厚膜表面は、凹凸や穴が $1\mu\text{m}$ 以上と大きい場合、必要に応じ、研磨または、平坦化層をその上に形成して、平坦性を向上させることが好ましい。

【0057】

無機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、 ZnS 、 Mn/CdSSe 等、緑色発光を得る材料として、 ZnS:TbOF 、 ZnS:Tb 等、青色発光を得るための材料として、 SrS:Ce 、 $(\text{SrS:Ce/ZnS})_n$ 、 $\text{CaCa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等を挙げることができる。また、白色発光を得るものとして、 SrS:Ce/ZnS:Mn 多層膜等が知られている。

【0058】

本発明では、このようなEL素子の蛍光薄膜に用いられる材料として、II族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物とは、主に SrS に代表されるII-S系化合物または、主に SrGa_2S_4 に代表されるII-III₂-S₄系化合物（II=Zn、Cd、Ca、Mg、Be、Sr、Ba、希土類、III=B、Al、Ga、In、Tl）または、 Y_2S_3 などの希土類硫化物、およびこれらの化合物を用いた複数成分の組み合わせの混晶または混合化合物が好ましい。

【0059】

これらの化合物の組成比は厳密に上記した値をとるのではなく、それぞれの元素に関してある程度の固溶限を有している。従って、その範囲の組成比であればよい。

【0060】

通常、EL蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、Ce、Euなどの希土類、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Bi、Agなどを金属または硫化物の形

で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるように原料の組成を調整する。

【 0 0 6 1 】

これらの材料で E L 蛍光体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。

【 0 0 6 2 】

発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 nm、特に 1 5 0 ~ 7 0 0 nm 程度である。

【 0 0 6 3 】

高輝度の硫化物蛍光体薄膜を得るために、必要に応じて、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を 6 0 0 °C 以上の高い温度で形成したり、6 0 0 °C 以上の高い温度でアニールすることが好ましい。特に高輝度の青色蛍光体を得るためには、高温プロセスが有効である。本発明の無機 E L 用誘電体厚膜はこのような高温プロセスに耐えることができる。

【 0 0 6 4 】

無機 E L 素子は、好ましくは上記電極層と蛍光薄膜（発光層）との間に、薄膜絶縁層（第 2 の絶縁層）を有する。薄膜絶縁層の構成材料としては、例えば酸化シリコン（ SiO_2 ）、窒化シリコン（ Si_3N_4 ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸鉛（ PbTiO_3 ）、PZT、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリコンオキシナイトライド（ SiON ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ニオブ酸鉛、PMN-P T 系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 nm、特に 1 0 0 ~ 5 0 0 nm 程度である。

【 0 0 6 5 】

また、必要により薄膜絶縁層を形成した後、さらに他の材料を用いて薄膜絶縁

層を2重に形成してもよい。

【0066】

さらに、好ましくはこの薄膜絶縁層上には、電極層（第2の電極）が形成される。電極層材料はすでに述べた電極材料が好ましい。

【0067】

このような方法により、本発明の複合基板を用い、EL素子を構成することができる。蛍光体薄膜の高温プロセスが可能になり、従来輝度が不足していた青色蛍光体の特性を大幅に向上できるため、フルカラーのELディスプレイが実現可能となる。さらに、本発明では、高密度でクラックの無い絶縁厚膜が得られるので、EL素子の絶縁破壊が起こりにくく、通常の薄膜2重絶縁構造より格段に安定性が増し、高輝度化、低電圧化が図れる。

【0068】

複合基板は、好ましくは通常の厚膜積層技術により製造される。すなわち、マグネシア (MgO)、ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$) またはフオルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$) の基板の上に、PdやPtのような導体粉末を原料とするペーストをスクリーン印刷法などによりパターン化して印刷する。さらにその上に、粉末状の誘電体材料を原料として作製された誘電体ペーストを用い、厚膜を形成する。あるいは誘電体ペーストをキャスト成膜することによりグリーンシートを形成し、これを電極上に積層圧着してもよい。また、誘電体のグリーンシート上に電極を印刷し、これを基板上の応力緩和層の上に圧着してもよい。

【0069】

さらには、応力緩和層、電極、誘電体からなる積層グリーンシートを別に作製し、これを基板上に厚着してもよい。傾斜組成をもった応力緩和層は、組成をずらした層を順次積層させることにより作成することができる。

【0070】

以上の構造を1000℃以上1600℃未満、好ましくは1200℃以上1500℃以下、より好ましくは1300℃以上1450℃以下の温度で焼成を行う。

【 0 0 7 1 】

【実施例】

次に、実施例を示し本発明の複合基板、およびEL素子についてより具体的に説明する。

【 0 0 7 2 】

<実施例1>

表1に示す基板上に電極としてPd粉末からなるペーストを幅：1.6mm、ギャップ：1.5mmのストライプ状のパターンに印刷し、1100℃で数分間乾燥を行った。

【 0 0 7 3 】

これとは別に、BaTiO₃粉末にMnO, MgO, Y₂O₃, V₂O₅, (Ba, Ca)SiO₃を所定濃度添加し、水中で混合を行った。混合した粉末を乾燥した後、バインダーと混合し、誘電体ペーストを作製した。作製した誘電体ペーストを前記の電極のパターンを印刷した基板上に30μmの厚さとなるよう印刷し、乾燥を行い、大気中1200℃で2時間焼成を行った。焼成後の誘電体層の厚みは10μmであった。

【 0 0 7 4 】

誘電体層の電気特性を測定するため、前記誘電体ペーストの乾燥を行った後に電極のパターンに直交するように1.5mm幅、ギャップ1.5mmのストライプ状のPd電極パターンを印刷・乾燥し、前記の温度パターンで焼成を行ったサンプルを別に作製した。エレクトロルミネセンス素子は、複合基板を250℃に加熱した状態でMnをドーピングしたZnSターゲットを用い、ZnS蛍光体薄膜を厚さ0.7μmとなるようスパッタ法により形成した後、真空中で10分間熱処理した。次に、第2絶縁層としてSi₃N₄薄膜と第2電極としてITO薄膜をスパッタ法により順次形成することによりエレクトロルミネセンス素子とした。

【 0 0 7 5 】

発光特性は、得られた素子構造の印刷焼成電極、ITO透明電極から電極を引き出し、1KHzのパルス幅50μsの電界を印加して測定した。

【 0 0 7 6 】

以上のようにして作製した複合基板上の誘電体層の電気特性とこれらの複合基板を用いて作製したエレクトロルミネセンス素子の発光特性を表1に示す。

【0077】

【表1】

No.	基板 材料	誘電体層	焼成 温度 (°C)	誘電体 層厚み (μm)	比誘電率 $\tan \delta$ (%)	絶縁 耐圧 (V/ μm)	蛍光層の 熱処理温度 (°C)	発光開始 電圧 (V)	発光輝度 at 210V
本発明 1	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1200	17	2.2	2060	600	120	1500
		Li ₂ SiO ₃ 5mol%							
本発明 2	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1270	13	2.6	1660	600	135	1300
本発明 3	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	0.8	2300	600	138	1250
本発明 4	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1410	11	0.8	7510	600	140	1250
本発明 5	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	0.8	2300	800	98	1270
本発明 6	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	0.8	2300	900	99	1250
本発明 7	MgO	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	0.8	2300	1000	95	1200
本発明 8	MgO- SiO ₂	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	1.2	1650	600	130	1020
本発明 9	2MgO- SiO ₂	BaTiO ₃ 厚膜	1340	12	1.7	1570	600	130	1000
比較例 1	青板 ガラス	Y ₂ O ₃ 薄膜	—	0.6	1.1	12	—	186	150
比較例 2	青板 ガラス	Si ₃ N ₄ 薄膜	—	0.6	1.0	8	—	192	60

【 0 0 7 8 】

表 1 から明らかなように、本発明サンプルは、基板の熱膨張係数を最適なものに調整することにより、厚膜の高誘電率材料を用いているため従来の素子に比べて発光開始電圧が低くなり、また同じ印可電圧のもとでは発光輝度が高くなった。また熱処理温度を高めることでさらに発光開始電圧を低くすることもできた。

【 0 0 7 9 】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、誘電体層の特性劣化をもたらす基板との反応を抑制し、高い温度で焼結することができ、しかも誘電体層のクラック等の発生が極めて少ない複合基板およびこれを用いた E L 素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の E L 素子の構成例を示す概略断面図である。

【図 2】

従来の E L 素子の構成を示す概略断面図である。

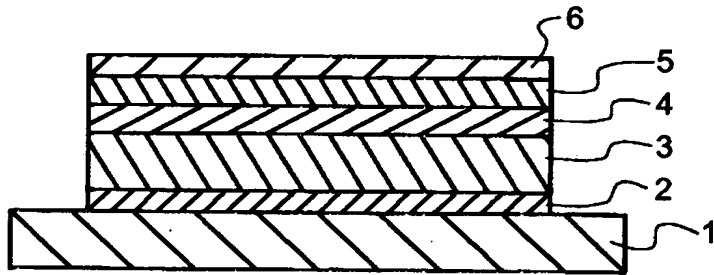
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極（下部電極）
- 3 誘電体層
- 4 発光層（蛍光層）
- 5 誘電体層
- 6 電極（上部電極）

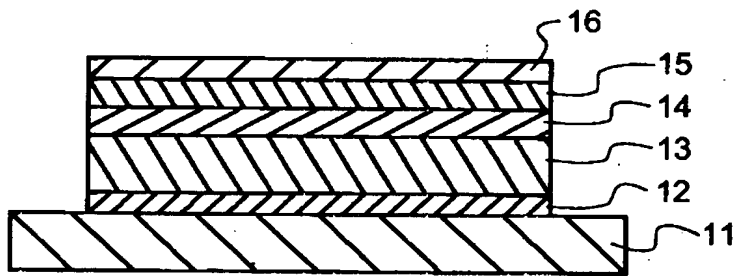
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板と電極の間にガラスを主成分とする中間層を設けることにより、種々の基板材料と誘電体材料の組み合わせにおいて、クラックのない厚膜誘電体をもつ複合基板、およびこれを用いたEL素子を提供する。

【解決手段】 基板上に厚膜法により形成された電極と誘電体層が順次形成されている複合基板であって、前記基板と電極の間に作業温度が1300℃以下のガラスからなる中間層を有する構成の複合基板とした。

【選択図】 なし

特2000-029465

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-029465
受付番号	50000135348
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年 2月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 2月 7日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社